Über die

Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der hohen

Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Nikodem Caro,
diplom. Chemiker aus Lodz (Russ.-Polen).

BERLIN.
Druck von Gebr. Unger, Schönebergerstr. 17a.
1894.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0132

Einleitung.

Die Imidoäther, Verbindungen der allgemeinen Formel $RC\begin{matrix}=NH\\ \diagdown OR'\end{matrix}$, gehören zu den reaktionsfähigsten Körpern der organischen Chemie, sowohl in der aromatischen, wie in der aliphatischen Reihe. Diese Reaktionsfähigkeit beruht auf der leichten Ersetzbarkeit sowohl der Oxalkylgruppe als auch der Imidogruppe durch verschiedene organische Radikale.

Die Erforschung der Reaktionen der Imidoäther wurde erleichtert durch die leichte und bequeme Darstellungsmethode derselben aus den Nitrilen, wie sie von Pinner und Klein angegeben und von dem Ersteren und seinen Schülern auf fast sämtliche Nitrile ausgedehnt wurde[1]).

Die genannten Forscher fanden nämlich, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Nitrile in alkoholischer Lösung nicht wie von Beckurts und Otto[2]) angegeben, Säureesther entstehen, sondern dass die Reaktion in folgendem Sinne verläuft, wenn man für vollständigen Ausschluss von Feuchtigkeit Sorge trägt:

Zuerst bildet sich durch direkte Anlagerung von Salzsäure und Alkohol an das Nitril die salzsauren Chloramidoäther:

$$RCN + 2HCl + R'OH = RC\begin{matrix}\swarrow NH_2 . HCl\\ -\ OR'\\ \searrow Cl\end{matrix}$$

welche, ähnlich den analogen Amidhalogenen von Engler[3]),

1) Siehe Pinner, „Imidoäther". Verlag v. Rob. Oppenheim. Berlin 1892.

2) Berichte d. deutsch. chem. Ges. IX, 1590.

3) Zeitschr. f. Chemie 1867, 506.

Henry[1]) und Pinner und Klein[2]) Halogenwasserstoff leicht verlieren, und dabei Imidoäther liefern:

$$RC\begin{cases} NH_2HCl \\ OR' \\ Cl \end{cases} = RC\begin{cases} NH\cdot HCl \\ OR' \end{cases} + HCl$$

oder auch, es bilden sich direkt die salzsauren Imidoäther.

Die wichtigste von den zahlreichen Reaktionen der Imidoäther ist die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf dieselben.

Es entstehen dabei Amidine, wenn nur Ammoniak eingewirkt hat:

$$RC\begin{cases} NH \\ OR' \end{cases} + NH_3 = RC\begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases} + R'OH.$$

und substituierte Amidine, bei Einwirkung von Aminbasen.

Die Substitution kann dabei in zweierlei Weise erfolgen, indem nur die Oxalkylgruppe in Reaktion mit der Aminbase tritt, nach der Gleichung:

$$R.C\begin{cases} NH \\ OR' \end{cases} + R''NH_2 = R\cdot C\begin{cases} NH \\ NH.R'' \end{cases} + R'OH.$$

oder indem auch die Imidgruppe in Wechselwirkung tritt nach der Gleichung

$$RC\begin{cases} NH \\ OR' \end{cases} + \begin{matrix} NH_2R'' \\ NH_2R'' \end{matrix} = RC\begin{cases} N\cdot R'' \\ NH\cdot R'' \end{cases} + \begin{matrix} NH_3 \\ R'OH. \end{matrix}$$

Ähnliche substituierte Amidine entstehen auch durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Imidoäther.

Diesbezügliche Versuche hatte schon vor 10 Jahren Pinner angestellt[3]).

Er hatte dabei nachgewiesen, dass etweder 1 Mol. Phenylhydrazin oder auch 2 Mol. mit einem Molekül des Imidoäthers in Reaktion treten nach der Gleichung

$$1.\ RC\begin{cases} NH \\ OR' \end{cases} + C_6H_5NH\cdot NH_2 = RC\begin{cases} NH\cdot \\ NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{cases} + R'OH.$$

$$2.\ RC\begin{cases} NH. \\ OR' \end{cases} + \begin{matrix} C_6H_5NH\cdot NH_2 \\ C_6H_5NH\cdot NH_2 \end{matrix} = R\cdot C\begin{cases} N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{cases} + R'OH + NH_3.$$

---

1) Bull. soc. chim. (2). VII, 85.

2) Berichte d. deutsch. chem. Ges. X, 1891.

3) Berichte d. deutsch. chem. Ges. XVII, 2002. „Imidoäther“, S. 205.

Diese Reaktion wurde jedoch damals nicht weiter verfolgt, weil die entstehenden Produkte wegen starker Verharzung und leichter Oxydation nur mit grossen Verlusten und sehr schwer in analysierbaren Zustand versetzt werden konnten. Inzwischen ist aber das Hydrazin selber nicht nur von Curtius durch dessen klassische Untersuchungen entdeckt, sondern durch die nicht minder meisterhaften von Thiele ein bequem zu beschaffender Handelsartikel geworden. Herr Prof. Pinner hat nun deshalb Veranlassung genommen, diese Reaktion wieder zu studieren.

Zu diesem Zwecke hat er Hydrazin auf Benzimidoäther einwirken lassen, und es gelang ihm, eine ganze Reihe interessanter Verbindungen zu isolieren, welche volle Klarheit in die verwickelten Vorgänge bei dieser Reaktion brachten[1]).

Bei der Ausführung dieser Versuche war ich in meiner Eigenschaft als Assistent bethätigt. Gleichzeitig aber habe ich es unternommen, die Reaktion des Hydrazins auf den p-Tolenyl und den Furylimidoäther zu untersuchen. Die erhaltenen Resultate bilden den Inhalt der vorliegenden Abhandlung.

Die Ausgangsmaterialien und allgemeiner Teil.

1. Der salzsaure p-Tolenylimidoäther wurde nach der Methode von Pinner aus dem p-Tolunitril dargestellt[2]). Das p-Cyantoluol habe ich erhalten aus dem p-Toluidin nach der Sandmeyerschen Methode[3]). 107 *g* p-Toluidin werden gelöst in 206 *g* konzentrierter Salzsäure und 100 *g* Wasser und die Lösung unter Wasserkühlung mit einer Lösung von 7 *g* Natriumnitrit in 20 *g* Wasser tropfenweise versetzt. Die klare diazotierte Lösung lässt man mittels eines Tropftrichters unter starkem Schütteln in eine im 10 Liter-Kolben mit Rückflusskühler auf 90° erwärmte Lösung von Kupfercyanür einfliessen. Dieselbe erhält man, wenn man zu einer in einer grossen Schale sich

1) Berichte d. deutsch. chem. Ges. XXVI, 2126; XXVII, 984.

2) Berichte d. deutsch. chem. Ges. XXI, 2650; s. a. Glock, Inaug. Dissert. und Pinner, Imidoäther, S. 61.

3) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1884, 2653; 1885, 1492—1496.

befindenden Lösung von 25 *g* Kupfersulfat in 150 *g* Wasser auf einmal 28 *g* feingepulvertes Cyankalium zusetzt. Das unter starkem Aufschäumen entweichende Cyangas wird zweckmässig mittels einer über der Schale befindlichen Flamme angezündet.

Nachdem die ganze diazotierte Lösung eingetragen ist, wird aus demselben Kolben das Tolunitril mit Wasserdampf abgetrieben, aus dem Destillat mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natronlauge, konzentrierter Salzsäure und Wasser behandelt, getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Das Tolunitril siedet bei 217,8°. Die Ausbeute beträgt 70—75 pCt. Es ist dabei zu bemerken, dass das reine p-Cyantoluol sogleich erstarrt, nicht wie angegeben[3]) erst in der Kältemischung, ja dass schon beim Übertreiben mit Wasserdampf das Tolunitril sich in fester Form aus dem Destillate abscheidet. Der Schmelzpunkt liegt 2° höher, wie angegeben, nämlich bei 30°, die Farbe ist schneeweiss.

1 Mol. p-Tolunitril wird nun gelöst in etwas mehr als 1 Mol absolutem Alkohol und in die Mischung unter Kühlung 1 Mol. gut getrockneten Salzsäuregases eingeleitet. Die etwas dick gewordene Flüssigkeit lässt man im zugekorkteu Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur stehen.

Schon nach 12 Stunden fängt die Abscheidung des salzsauren p-Tolenylimidoäthers in Form zolllanger durchsichtiger Nadeln ab. Die Bildung ist nach 8 Tagen beendet. Der Inhalt der Flasche ist dann zu einer steinharten Masse erstarrt, und kann, fast nie ohne Zertrümmerung des Gefässes, erhalten werden. Man breitet die Masse in einer Schale aus, lässt sie über konzentrierter Schwefelsäure und festem Natronhydrat trocknen und wäscht sie nachher mit trocknem Äther. —

2. Das Hydrazinsulfat wurde in Form weisser, harter Prismen von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik bezogen.

3. Der Furfurimidoäther wurde in derselben Weise, wie der Tolenylimidoäther aus dem Cyantoluol, aus dem Furylcyanid gewonnen. Man muss nur bei der Darstellung desselben für gute Eiskühlung Sorge tragen, da sonst eine teilweise Verkohlung eintritt. Der salzsaure Furfurimidoäther wird mit Äther

---

3) Beilstein, 2. Aufl., Bd. II., S. 862.

überschichtet, mit Kaliumcarbonatlösung zersetzt und der freie Imidoäther nach Abtreibung des Äthers bei 180° destilliert.

Das hierzu verwendete Furylcyanid wurde aus Furfurol dargestellt, indem dasselbe zunächst in das Oxim verwandelt und dieses mittelst Essigsäureanhydrides zersetzt wurde.[1]) Die Ausbeute betrug 80 pCt. der theoretischen Sdp. 145—146°.

Die ersten Versuche zur Erforschung der Reaktion zwischen Hydrazin und p-Tolenylimidoäther wurden in der Weise angestellt, dass 30 *g* Hydrazinsulfat fein zerrieben und in die äquivalente Menge einer 30 prozentigen Kalilauge eingetragen wurden. Nach dem Erkalten wurden 35 *g* trocknen salzsauren p-Tolenylimidoäthers zugefügt und die Mischung tüchtig geschüttelt. Nach 12 Stunden wurde noch halb so viel Kalilauge, als angewendet worden war, zugegeben und wiederum geschüttelt, wobei sich teilweise ein gelber krystallinischer Niederschlag neben freiem Imidoäther abschied. Nach 14tägigem Stehen wurde die abgeschiedene Masse abgesaugt, zur Trennung der organischen Bestandteile von den anorganischen mittelst eines Soxhletschen Apparates mit Aceton extrahiert und die Acetonlösung verdampft.

Der Rückstand bestand teilweise aus basischen, zum Teil aus indifferenten Verbindungen, und wurde zur Trennung derselben von einander mit 5 pCt. Salzsäure wiederholt ausgezogen. Die salzsaure Lösung schied auf Zusatz von Kaliumcarbonatlösung einen schwefelgelben Niederschlag ab, der aus Spiritus umkrystallisiert gelbe glänzende Blättchen bildete, welche bei 196° schmolzen, sich dann zersetzten und einen bei 248° schmelzenden Rückstand gaben.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde zu $C_8H_9N_2$ ermittelt und ihr die später nachgewiesene Formel

$$C_7H_7C\begin{matrix}\diagup NH \quad NH \diagdown \\ \diagdown NH-NH \diagup\end{matrix}C\cdot C_7H_7$$

resp. $$CH_3\cdot C_6H_4C\begin{matrix}\diagup NH_2 NH_2 \diagdown \\ \diagdown N \quad - \quad N \diagup\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3$$

gegeben. Diese Verbindung ist als Ditolenylhydrazidin bezeichnet.

---

1) Pinner „Imidoäther“ S. 51.

Der in Salzsäure ungelöst gebliebene Teil des festen Reaktionsproduktes erwies sich ebenfalls als Mischung zweier Substanzen, von denen die eine leicht, die andere sehr schwer in Benzol löslich war. Sie wurde nun mit Benzol gewaschen, wobei aus der Benzollösung, nach dem Verdampfen, eine in tiefrot-blau-stichigen langen, flachen Nadeln krystallisierende bei 233° schmelzende Verbindung erhalten wurde, deren Zusammensetzung $C_8H_7N_2$ und Konstitution

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}\diagup N-N\diagdown\\ \diagdown N=N\diagup\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3$$

gefunden worden ist. Es ist dies das Ditolenyl-Tetrazin[1]).

Der in Benzol unlösliche Teil des in Säuren unlöslichen Rückstandes wurde aus Spiritus umkrystallisiert, und gab dabei weisse, bei 254° schmelzende Nädelchen. Dieselben bildeten nicht etwa die dem oben erwähnten Tetrazin entsprechende Hydrazoverbindung da sie weder beim Schmelzen, noch durch Oxydationsmittel gerötet wurde. Vielmehr stellte es sich heraus, dass in ihnen ein salzsaures Salz vorlag. Sie wurden, zur Freimachung der Base in kochendem Wasser gelöst, und die Lösung mit Kaliumcarbonat übersättigt. Sogleich schied sich ein Niederschlag ab, der nach dem Erkalten der Lösung abgesaugt und aus Spiritus umkrystallisiert wurde. Auf diese Weise wurde eine Verbindung erhalten, die in langen derben Nadeln vom Schm. 161° krystallisierte, und die die Zusammensetzung $C_{16}H_{17}N_3$ und die Formel

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}\diagup NH\quad NH\diagdown\\ \diagdown NH\quad -\quad\diagup\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3$$

besitzt. Es ist dies das Ditolenylimidin.

---

1) Verbindungen mit 6 gliedrigen 4 N-Atome haltigen Ringen sind schon früher bekannt gewesen. Es sind dies: Die Osotetrazone von Pechmann (Berichte d. Ch. G. XXV 2753), welche die Zusammensetzung

$$\begin{matrix}R\cdot C=N-N\cdot C_6H_5\\ |\qquad\quad |\\ R\cdot C=N-N\cdot C_6H_5\end{matrix}$$

also 4 unter einander gebundene Stickstoffatome im Ringe besitzen; und die Tetrazine von Ruhemann (Journ. of the Chem. Soc. LIII 850, LV 242, LVII 50), welche durch Einwirkung von Chloroform und Alkali auf aromatische Hydrazine gewonnen wurden und die Zusammensetzung

$$HC\begin{matrix}\diagup NR-N\diagdown\\ \diagdown N-NR\diagup\end{matrix}C\cdot H$$

besitzen.

Das Filtrat vom festen Reaktionsprodukt der Einwirkung von Hydrazin auf Tolenylimidoäther wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der trockene Rückstand mit Aceton extrahiert. Die nach dem Verdampfen des Acetons hinterbliebene Masse wurde durch verdünnte Salzsäure ebenfalls in 2 Teile, einen basischen und einen indifferenten getrennt.

Der unlösliche Teil erwies sich als identisch mit dem in Säuren unlöslichen Teile des festen Reaktionsproduktes, nämlich als Mischung des salzsauren Ditolenylimidins und des Ditolenyltetrazins.

Der in Salzsäure gelöste Teil wurde mit Kaliumcarbonat gefällt und gab dabei eine in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisierende, bei 102° schmelzende Substanz, die in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid gefällt ein bei 224° schmelzendes in Nadeln krystallisierendes Platinsalz gab. Die Substanz wurde aus Spiritus umkrystallisiert, gab jedoch beim Erkalten der heissen Lösung zunächst Nadeln von Schm. 156° und dann erst bei 102° schmelzende Blättchen. Bei weiterem Umkrystallisieren wiederholte sich diese Erscheinung, so dass zuletzt nur Nadeln vom Schmelzpunkt 156° erhalten wurden. Diesen Eigenschaften nach wurde die Verbindung als p-Tolenylamidin erkannt. Dasselbe schmilzt bei 102°, giebt ein bei 224° schmelzendes Chlorplatinat, sind zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus verdünntem Spiritus, indem er bei 157° schmelzendes p-Tolylamid liefert. —

Entstanden ist natürlich diese Verbindung infolge sekundärer Reaktion, nämlich durch Einwirkung des sich abspaltenden Ammoniaks auf überschüssigen Tolenylimidoäther. —

Es wurden demnach bei dieser Reaktion folgende Verbindungen isoliert:

1. Das basische Ditolenylhydrazidin.
2. Das indifferente Ditolenyltetrazin.
3. Das basische Ditolenylimidin und als sekundäres Produkt.
4. p-Tolenylamidin.

Von vorneherein war es unwahrscheinlich, dass dieses die einzigen Produkte der Einwirkung sind, oder dass sie alle direkt aus Hydrazin und Imidoäther entstehen.

Vielmehr war anzunehmen, dass die Reaktion des Hydrazins auf den p-Tolenylimidoäther in folgender Weise verläuft:

1. Zunächst reagiert 1 Mol. Hydrazin auf 1 Mol. Imidoäther unter Bildung eines primären Produktes, des Tolenylhydrazidins:

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}=NH\cdot\\ -OC_2H_5\end{matrix} + NH_2\cdot NH_2 =$$

$$= CH_3C_6H_4C\begin{matrix}=NH\cdot\\ -NH\cdot NH_2\end{matrix} + C_2H_6O\cdot$$

2. Dieses reagiert dann auf ein zweites Molecul Imidoäther wie das Hydrazin selber, und bildet das Ditolenyl-Hydrazidin:

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}=NH\\ -NH\cdot NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}NH\\ OC_2H_5\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_4CH_3 =$$

$$= CH_3C_6H_4C\begin{matrix}=NH & NH=\\ -NH-NH-\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3 + C_2H_6O.$$

3. Das Ditolenylhydrazidin reagiert in freiem Zustande hauptsächlichst in seiner tautomeren Form

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}<NH_2 & NH_2\\ =N & -N\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_4CH_3,$$

wirkt also auf Hydrazin nicht mehr ein. Im Moment der Entstehung scheint es aber sich mit demselben unter Ammoniakentwicklung und Bildung dem gefundenen Tetrazin entsprechender Hydrazoverbindung, dem p-Ditolenyl-Dihydrotetrazin zu vereinigen.

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}<NH\cdot NH\\ -NH-NH\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_4CH_3 + NH_2NH_2 =$$

$$= CH_3C_6H_4C\begin{matrix}=N-N=\\ -NH-NH-\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3 + 2NH_3.$$

Es kann natürlicherweise auch diese Verbindung aus dem Monoazidin entstehen, wenn dieses in seiner tautomeren Form reagiert:

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}<NH_2\\ =N\cdot NH_2\end{matrix} = \begin{matrix}NH_2-NH\\ NH\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_4CH_3 =$$

$$= CH_3C_6H_4C\begin{matrix}<NH-NH\\ =N-N\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_4CH_3 + 2NH_3\cdot$$

es müsste jedoch dabei die isomere Form

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}<NH-N=\\ =N-NH-\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3\cdot$$

gebildet werden, die aber nur auf Umwegen erhalten werden konnte.

4. Durch Oxydation der Hydrazoverbindung endlich entsteht das bereits gefundene Tetrazin

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}N-N\\ N=N\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3,$$

dessen rote Farbe schon auf das Vorhandensein der Azogruppe — $N=N$ — schliessen lässt.

Versuche, die inzwischen mit dem Benzimidoäther gemacht wurden, erwiesen die Richtigkeit dieser Annahme, obwohl es nicht gelungen war die Verbindung

$$C_6H_5C\begin{matrix}NH\\ NH\cdot NH_2\end{matrix}$$

in freiem Zustande zu erhalten. Sie wurde nur als Pikrat und als Benzoylverbindung analysiert, ihre Existenz ist demnach unzweifelhaft.

Bei den Versuchen mit dem p-Tolenylimidoäther gelang es mir auch diese Verbindung in freiem Zustande darzustellen, so dass auf diese Weise die ganze Reihe der möglichen Reaktionsprodukte und deren Verbindungen vorliegt.

Spezieller Teil.

1. p-Tolenylhydrazidin.

$$C_8H_{11}N_3 = CH_3C_6H_4C\begin{matrix}NH\\ NH\cdot NH_2\end{matrix}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 16,5 *g* fein zerriebenes Hydrazinsulfat (1 Mol.) in eine Lösung von 21 *g* festem Kalihydrat in 42 *g* Wasser eingetragen. Die Bildung des Hydrazinhydrates erfolgt hierbei unter starker Wärmeentwicklung und Abscheidung von Kaliumsulfat. Nach dem Erkalten werden 25 *g* zerrieben salzsauren p-Tolenylimidoäthers zugegeben und die Mischung kräftig geschüttelt.

Es scheidet sich dabei öliger freier Imidoäther ab. Nach etwa 10 Minuten setzt man 10 *g* Spiritus hinzu und fährt noch etwa 15 Minuten lang fort, die Mischung zu schütteln, Der Spiritus löst einen kleinen Teil des Imidoäthers auf, und auf diese Weise wird die Reaktion eingeleitet. Die Mischung er-

wärmt sich etwas, und in der öligen Masse des Imidoäthers bilden sich krystallinische Klümpchen. Nach 12 Stunden wird die Reaktionsmasse abgesaugt und weiter auf Ditolenylhydrazidin verarbeitet, während alles gebildete Tolenylhydrazidin infolge seiner grossen Löslichkeit in Spiritus sich im Filtrate befindet. Dasselbe wird mit Kalilauge stark alkalisch gemacht, und wiederholt ausgeäthert, der Auszug über Kali getrocknet und mit Kohlensäuregas gesättigt. Es scheidet sich dabei das Carbonat des Tolenylhydrazidins in Form fester Krystallkrusten ab. Dasselbe wird vom Äther abfiltriert, in Wasser gelöst, die Lösung mit grossem Überschuss von Kali versetzt, und in einem fest verkorkten Gefässe stehen gelassen. Das zunächst in Form einer öligen Trübung sich abscheidende Tolenylhydrazidin erstarrt nach einigen Tagen in zolllangen durchsichtigen Nadeln. Nachdem die ganze Menge des Öles erstarrt ist, giesst man die Kalilauge ab, wäscht die Krystalle wiederholt mit viel Wasser aus, und trocknet sie im Vacuum-Exiccator.

Analyse: 1. 0,1144 *g* Subst. gaben 27,5 *ccm* *N* bei 17° und 753 *mm*.

2. 0,1208 *g* Subst. gaben 0,2858 *g* CO_2 und 0,0896 *g* H_2O.

Berechn. f. $C_8H_{11}N_3$:	Gefunden:
$C = 64{,}40$ pCt.	64,52 pCt.
$H = 7{,}40$ „	8,24 „
$N = 28{,}20$ „	28,53 „

Die Verbindung bildet lange durchsichtige Prismen, die unscharf bei 75—77° unter Aufschäumen schmelzen, leicht in Alkohol, Benzol, schwer in Äther und nicht löslich in Wasser sind.

Die Prismen werden an der Luft trübe unter Bildung des Carbonates. Die Verbindung ist eine starke Base, die sauren Lösungen reduzieren beim Kochen Kupfersalze, geben mit Silbersalzen beim Erwärmen einen Silberspiegel, und scheiden Gold und Platin aus ihren Lösungen ab.

2. p-Tolenylhydrazidin-Carbonat.

$(C_8H_{11}N_3)_2\,H_2CO_3$.

Entsteht sowohl durch Auflösen der freien Base in Äther und Einleiten von Kohlensäuregas in die Lösung, als auch

direkt beim Ausfällen der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes von Tolenylimidoäther auf Hydrazin (1 Mol. auf 1 Mol. s. S. 9) mit CO_2. Es fällt dabei ein weisser krystallinischer Niederschlag, welcher aus einer warmen Mischung (nicht über 40°) von 95 pCt. Benzol und 5 pCt. Alkohol umkrystallisiert wird. Das Carbonat dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller anderen Hydrazidin-Verbindungen.

Analyse: 0,1226 *g* Subst. gaben 25,6 *ccm* *N* bei 18° und 755 *mm*.

Berechn. f. $C_{17}H_{24}N_6O_3$:	Gefunden:
$N = 23{,}34$ pCt.	23,94 pCt.

Das Carbonat bildet kleine, gut ausgebildete Prismen, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich dagegen in Benzol und Äther, schwer löslich in Aceton; die wässrige Lösung reagiert alkalisch, und reduciert beim Kochen Kupfersalze. In Säuren ist es leicht löslich unter Aufbrausen. Schmilzt unter Aufschäumen bei 99—100°.

3. p-Tolenylhydrazidin-Pikrat.

$C_8H_{11}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$.

Zur Darstellung dieser Verbindung kann sowohl die freie Base oder deren Carbonat, als auch direkt die rohe, durch Einwirkung von 1 Mol. Hydrazin auf 1 Mol. Tolenylimidoäther erhaltene Lösung verwendet werden. Die die Base enthaltende Lösung wird, wie oben angegeben, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit 10 prozentiger Essigsäure geschüttelt, wobei diese die Base aufnimmt und die essigsaure Lösung mit Pikrinsäure versetzt. Das Pikrat scheidet sich zunächst ölig ab, wird aber sogleich fest und krystallinisch. Aus Wasser umkrystallisiert ist es analysenrein.

Analyse: 0,1210 *g* Subst. gaben 22,7 *ccm* *N* bei 16° und 766 *mm*.

Berechn. f. $C_{14}H_{14}N_6O_7$:	Gefunden:
$N = 22{,}22$ pCt.	22,22 pCt.

Das Tolenylhydrazidinpikrat bildet zarte gelbe Nadeln, die unlöslich in Wasser, löslich in Spiritus sind. Sie schmelzen bei 162° zu einer klaren Flüssigkoit. Bei höherer Temperatur tritt sodann Zersetzung ein.

4. p-Tolenylhydrazidin-Nitrat.

$C_8H_{11}N_3 \cdot HNO_3$.

Die löslichen Salze des Tolenylhydrazidins kann man auf gewöhnlichem Wege, durch Lösen der Base in der entsprechenden Säure und Eindampfen der entstandenen Lösung nicht erhalten. Es tritt dabei Zersetzung ein, und es bilden sich hauptsächlichst dieselben Produkte, wie sie beim analogen Verfahren aus dem Ditolenylhydrazidin entstehen. Es gelingt jedoch durch einen Kunstgriff die Salze zu erhalten, indem man folgendermassen verfährt. Kohlensaures Tolenylhydrazidin wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit der äquivalenten Menge konzentrierter Salpetersäure und mit so viel trockenen Äthers versetzt, dass eine nicht verschwindende Trübung entsteht. Nach einiger Zeit scheiden sich kleine prismatische Kryställchen des Nitrates ab, die nach dem Trocknen analysirbar sind.

Analyse: 0,1060 *g* Substanz gaben 24,5 *ccm* N bei 18° und 755 *mm*.

Berechn. f. $C_8H_{12}N_2O_3$:	Gefunden:
$N = 26{,}40$ pCt.	$N = 26{,}51$.

Das Tolenylhydrazidin Nitrat krystallisiert in kleinen durchsichtigen Prismen, die löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und Benzol sind. Sie schmelzen bei 106° unter explosionsartigem Aufschäumen und Zersetzung.

Verbindungen des p-Tolenylhydrazidins mit Aldehyden.

Das p-Tolenylhydrazidin $CH_3C_6H_4C \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NH\cdot \\ \diagdown NH\cdot NH_2 \end{matrix}$ verbindet sich mit Leichtigkeit mit Aldehyden in der Weise, dass ein Mol. Aldehyd mit einem Mol. Hydrazidin unter Wasseraustritt nach der allgemeinen Formel:

$$RC \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NH\cdot \\ \diagdown NH\cdot NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ O \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} C\cdot R' = RC \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NH\cdot \\ \diagdown NH - \end{matrix} \begin{matrix} H \\ N \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup\!\!\!\diagup \end{matrix} C\cdot R' + H_2O$$

reagiert. Die Reaktion tritt ein, wenn man in saurer Lösung arbeitet, während man in alkalischer Lösung etwas abweichende Produkte erhält.

5. Verbindung mit Benzaldehyd

von der Formel $CH_3C_6H_4C \begin{matrix} \diagup NH \cdot H \diagdown \\ \diagdown NH - N \diagup \end{matrix} C \cdot C_6H_5$ erhält man, wenn man 1 Mol. p-Tolenylhydrazidin-Carbonat in 15 prozentiger Salzsäure auflöst, die Lösung mit 1 Mol. Benzaldehyd versetzt und kocht; man erhält auf diese Weise eine etwas trübe Lösung, die beim Erkalten das salzsaure Salz des Kondensationsproduktes abscheidet. Sie wird deshalb noch warm mit Kaliumcarbonat übersättigt und das abgeschiedene Produkt, nach dem Trocknen, aus Spiritus umkrystallisiert.

Analyse: 1. 0,2870 *g* Subst. verbrannt nach Kjeldahl-Willfarth, gaben NH_3, entsprechend 12,6 *ccm* Natronlauge, deren 70 *ccm* = 20 *ccm* $n \cdot H_2SO_4$ = 0,28 *g* *N*.
2. 0,1324 *g* Subst. gaben 0,3271 *g* CO_2 und 0,0762 *g* H_2O.

Berechn. f. $C_{15}H_{15}N_3$:	Gefunden:
N = 17,72 pCt.	17,55 pCt.
C = 67,56 „	67,38 „
H = 6,25 „	6,39 „

Die Verbindung krystallisiert aus Spiritus in weissen, hübschen Blättern, die unlöslich in Wasser, löslich in heissem Spiritus und viel Äther sind, löslich in schwachen Säuren. Die saure Lösung reduziert Kupfersalze beim Kochen und scheidet Platin und Gold aus ihren Lösungen ab.

Der Schmelzpunkt liegt bei 154°.

Verfährt man dagegen in der Weise, dass man kohlensaures Tolenylhydrazidin in Wasser löst, die Lösung mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt, Benzaldehyd zufügt und schüttelt, nachdem man schwach erwärmt, so scheiden sich dabei weisse, prismatische Nadeln ab, die aus Spiritus umkrystallisiert bei 244°, bei vorhergehendem Erwärmen schmelzen. Die Verbindung ist aber kein Kondensationsprodukt von Benzaldehyd mit Tolenylhydrazidin, sondern

6. Benzoesaures p-Tolenylhydrazidin.

$$C_8H_{11}N_3 \cdot C_7H_6O_2 + H_2O.$$

Analyse: 1. 0,1224 *g* Subst. gaben 17,3 *ccm* *N* bei 24° und 762 *mm*.

2. 0,1194 *g* Subst. gaben 0,2826 *g* CO_2 und 0,0666 *g* H_2O.

Berechn. f. $C_{15}H_{19}N_3O_3$:	Gefunden:
$C = 64{,}26$ pCt.	64,55 pCt.
$H = 6{,}57$ „	6,19 „
$N = 15{,}60$ „	15,89 „

7. Verbindung mit Glyoxal.

Die Kondensation mit Glyoxal wurde zu dem Zwecke ausgeführt, um zu sehen, ob es möglich wäre auf diesem Wege Triazine der Formel $R \cdot C \begin{matrix} N-CH \\ N=N \end{matrix} CH$ darzustellen nach der Reaktion:

$$R \cdot C \begin{matrix} NH \cdot \\ NH \cdot NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \end{matrix} = R \cdot C \begin{matrix} N-CH \\ N=N \end{matrix} CH + 2H_2O$$

Es wurde deshalb 1 Mol. Glyoxalbisulfitnatrium in lauwarmem Wasser gelöst, die Lösung mit 1 Mol. kohlensauren Tolenylhydrazidins und 5 Teilen gew. Salzsäure versetzt. Die Reaktion tritt in der Kälte nicht ein, es wurde deshalb die Lösung etwa eine halbe Stunde lang gekocht. Es scheidet sich dabei beim Erkalten eine krystallinische Masse, das salzsaure Salz einer Base ab, die durch Übersättigen der Lösung mit Kaliumcarbonat gewonnen wird.

Da das abgeschiedene Produkt in allen indifferenten Lösungsmitteln fast unlöslich ist, so wird es zweckmässig auf die Weise umkrystallisiert, dass man es mittels eines Soxhlet-Extraktionsapparates mit Methylalkohol auszieht. Auf diese Weise oder aus siedendem Dimethylanilin erhält man gelbe, prismatische Blättchen, welche basischer Natur sind, indem sie sich in verdünnten Säuren lösen. Sie schmelzen unter vorhergehendem Erweichen bei 252° und erweisen sich der Analyse nach als Glyoxalen-di-p-Tolenylhydrazidin, entstanden durch Zusammentritt von 2 Molekulen Hydrazidin mit 1 Mol. Glyoxal.

$$2CH_3C_6H_4C \begin{matrix} NH \cdot \\ NH \cdot NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \end{matrix} =$$

$$= CH_3C_6H_4C \begin{matrix} NH \cdot \\ NH-N=CH-CH=N-NH \end{matrix} C \cdot C_6H_4CH_3 + 2H_2O.$$

Analyse: 1. 0,2266 *g* Subst., verbrannt nach Kjeldahl-Willfarth gaben NH_3, entsprechend 14,8 *ccm* Natronlauge, deren 70 *ccm* = 20 *ccm* $n \cdot H_2SO_4 = 0{,}28\ g\ N$.

2. 0,1266 *g* Subst. gaben 0,3128 *g* CO_2 und 0,0730 *g* H_2O.

Berechn. f. $C_{18}H_{20}N_6$:	Gefunden:
$C = 67{,}50$ pCt.	67,37 pCt.
$H = 6{,}25$ „	6,40 „
$N = 26{,}25$ „	26,21 „

Da also das erwartete Triazin nicht entstanden ist, so wurde auch die beabsichtigte Kondensation mit Diketonen etc. unterlassen.

8. p-Tolyltetrazotsäure.

$$CH_3 \cdot C_6H_4C \begin{cases} = N - N \\ \diagdown\ NH - N \end{cases}$$

Eine der interessantesten Reaktionen, die das p-Tolenylhydrazidin zeigt, ist diejenige, welche es durch salpetrige Säure erleidet. Es entsteht nämlich dabei fast momentan und in quantitativen Ausbeuten die p-Tolyltetrazotsäure $C_8H_8N_4$. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in folgender Weise:

$$CH_3C_6H_4C \begin{cases} = NH \cdot \\ \diagdown\ NH \cdot NH_2 \end{cases} + HNO_2 =$$

$$= CH_3C_6H_4C \begin{cases} = NH \cdot\ NOH \\ \diagdown\ NH - N \end{cases} + H_2O.$$

$$CH_3C_6H_4C \begin{cases} = NH \cdot\ NOH \\ \diagdown\ NH - N \end{cases} = CH_3C_6H_4C \begin{cases} = N - N \\ \diagdown\ NH - N \end{cases} + H_2O$$

ist also vollkommen analog der Bildung des Azoimids aus Amidoguanidin.

Zur Bereitung der Tetrazotsäure kann man sowohl die rohe, Tolenylhydrazidin enthaltende Lösung, als auch reine Verbindung benutzen. Das Tolenylhydrazidincarbonat wird in verdünnten Säuren gelöst und die Lösung mit etwa 2 Mol. Natriumnitrit versetzt. Nach kurzer Zeit tritt eine reichliche Abscheidung von weissen Blättern ein. Dieselben werden abfiltriert, in Kaliumcarbonat gelöst, die Lösung filtriert und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Das hierbei ausgeschiedene Produkt wird zur Analyse aus 80 pCt. Spiritus umkrystallisiert.

Analyse: 1. 0,1176 *g* Subst. gaben 0,2570 *g* CO_2 und 0,0630 *g* H_2O.

2. 0,1026 *g* Subst. gaben 31,2 *ccm* *N* bei 16° und 759 *mm*.

Berechn. f. $C_8H_8N_4$:	Gefunden:
C = 60,00 pCt.	59,60 pCt.
H = 5,00 „	5,85 „
N = 35,00 „	35,40 „

Die p-Tolyltetrazotsäure krystallisiert in flachen Prismen, löst sich in heissem Spiritus, in allen Alkalien und in Alkalicarbonaten, indem sie die Kohlensäure verdrängt, ist unlöslich in Wasser und Säuren und schmilzt bei 234° unter Rotwerden und Aufschäumen.

9. p-Tolyltetrazotsaures Silber.

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{cases} N - N \\ \quad\quad \| \\ NAg - N \end{cases}$$

Die Tolyltetrazotsäure verdankt ihre saure Natur der in Nachbarschaft vieler acidierender Stickstoffatome sich befindenden Imidgruppe. Der Wasserstoff derselben kann durch Metalle ersetzt werden. Die entstandenen Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich, während das Silber, Blei, Kupfer, Zinn etc. schwer lösliche Salze bilden. Das Silbersalz wird erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung der Tolyltetrazotsäure mit der aequivalenten Menge einer alkoholischen Silbernitratlösung versetzt. Es scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 80° getrocknet wird.

Analyse: 1. 0,2468 *g* Subst. gaben beim langsamen Verglühen 0,0990 *g* *Ag*.

Berechn. f. $C_8H_7N_4Ag$:	Gefunden:
Ag = 40,44 pCt.	40,11 pCt.

Das Silbersalz krystallisiert in weissen, mikroskopischen Nadeln, die wenig lichtempfindlich sind. Bei 220° verändert es sich noch nicht, verpufft aber über 250°, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, löslich in Ammoniak.

10. Acetyl-p-Tolenyl-Amidin.

$$CH_3C_6H_4C \begin{matrix} = NH \cdot \\ \diagdown NH \cdot C_2H_3O \end{matrix}$$

Kocht man p-Tolenyltetrazotsäure mit Essigsäureanhydrid, so tritt eine eigentümliche Reaktion ein. Es wird die Gruppe der Diazoverbindung (— N = N —) als welche doch die Tetrazotsäure betrachtet werden muss, abgespalten, und es entsteht Acetyl-Tolenyl-Amidin.

$$H_2O + C_8H_8N_4 + (C_2H_3O)_2O = C_{10}H_{12}N_2O + C_2H_4O_2 + N_2O$$

Wird die Substanz etwa $^1/_2$ Stunde lang mit Essigsäureanhydrid gekocht und dann in Wasser gegossen, so scheidet sich nach dem Übersättigen der Lösung mit Kaliumkarbonatlösung ein Niederschlag ab, der aus Spiritus und Essigäther umkrystallisiert glänzende Blätter bildet. Dieselben sind unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Spiritus, heissem Essigäther und Säuren und schmelzen glatt bei 108°. Es ist dies die oben genannte Verbindung.

Analyse: 0,1216 *g* Subst. gaben 16,8 *ccm* *N* bei 23° und 764 *mm*

Berechn. f. $C_{10}H_{12}N_2O$	Gefunden
$N = 15{,}91$ pCt.	15,65 pCt.

Bei längerem Kochen tritt aber nach und nach Zersetzung des gebildeten Acetyl-Amidins ein und man erhält eine Mischung von Acetylamidin und Ditolylmetylkyanidin

$$CH_3C_6H_4C \begin{matrix} = N-C-C_7H_7 \\ \diagdown N=C \end{matrix} \begin{matrix} = N \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$$

dem Endprodukt der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf p-Tolenylamidin.

Analyse: 0,1146 *g* Subst. gaben 0,0634 *g* H_2O + 0,2984 *g* CO_2

Berechn. f. $C_{10}H_{12}N_2O$:	f. $C_{18}H_{17}N_3$:	Gefunden:
$C = 68{,}18$ pCt.	78,54 pCt.	71,01 pCt.
$H =$ 6,82 „	6,18 „	6,14 „

Nach etwa drei Stunden ist die Umwandlung vollendet und man erhält reines bei 156° schmelzendes in glänzenden Nadeln krystallisierendes Ditolylmetylkyanidin.

11. p-Tolenylhydrazidin und Diazobenzolchlorid.

Fügt man zu einer Lösung von 1 Mol. Diazobenzolchlorid eine salzsaure Lösung von 1 Mol. p-Tolenylhydrazidin, so tritt nach kurzer Zeit, bei Einhaltung einer niedrigen Temperatur Abscheidung von Krystallen ein. Es war zu erwarten, dass eine Verbindung der Formel

$$CH_3 \cdot C_6H_4C \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} NH - N = N - C_6H_5$$

entstehen würde. Statt dessen aber erwies sich, dass das abgeschiedene Produkt nichts anderes als Tetrazotsäure war. Die Identität wurde ausser durch Bestimmung des Schmelzpunktes und sonstiger Eigenschaften durch eine Analyse erwiesen.

Analyse: 0,1218 *g* Subst. gaben 37,3 *ccm* *N* bei 22° u. 764 *mm*,

Berechn. f. $C_8H_8N_4$:	Gefunden:
$N = 35{,}00$ pCt.	34,88 pCt.

12. Benzoyl-p-Tolenyl-Hydrazidin.

$$CH_3C_6H_4C \begin{matrix} NH \\ NH - \end{matrix} \begin{matrix} O \\ NH \end{matrix} C \cdot C_6H_5$$

Obwohl die Konstitution des p-Tolenylhydrazidins durch seine Reaktionen mit Aldehyden, und mit der salpetrigen Säure zur Genüge erwiesen war, habe ich es trotzdem unternommen, einen weiteren Nachweis derselben durch Darstelluug der Acyl-Verbindungen zu führen. Die Benzoyl-Verbindung entsteht, wenn man kohlensaures Tolenylhydrazidin in Wasser löst, die Lösung stark alkalisch macht und durch Schütteln mit Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumannschen Methode benzoyliert. Die Lösung bleibt dabei klar, es scheidet sich nur ein wenig harziges Benzoesäureanhydrid ab. Sie wird nach etwa zwei Stunden mit Kohlensäure gesättigt, wobei eine Krystallmasse sich abscheidet, die auf diese Weise abgeschieden, naturgemäss frei von bei der Reaktion entstandener Benzoësäure ist. Man kann aber auch in der Weise verfahren, dass man alles in Natronlauge gelöste mit Salzsäure ausfällt und dann wieder mit Kaliumkarbonat alkalisch macht; es löst sich dann die Benzoesäure auf, und das entstandene Benzoylprodukt bleibt ungelöst. Dasselbe wird abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure behandelt. Es löst sich dabei nur zum Teil auf. Der nicht gelöste Teil bildet aus Spiritus unkrystallisiert weisse Prismen, die bei 235°

schmelzen und sich auch sonst als identisch mit dem von Curtius dargestellten Dibenzoylhydrazin erweisen. Aus der salzsauren Lösung dagegen fällt auf Zusatz von Kaliumkarbonat ein weisser Niederschlag, der aus Spiritus umkrystallisiert wird.

Analyse: 1. 0,1180 *g* Subst. gaben 17,6 *ccm* N – bei 21° und 749 *mm*.
2. 0,1260 *g* Subst. gaben 0,3276 *g* CO_2 und 0,0684 *g* H_2O.

Berechn. f. $C_{15}H_{15}N_3O$:	Gefunden:
$C = 71{,}19$ pCt.	70,90 pCt.
$H = 5{,}88$ „	6,03 „
$N = 16{,}60$ „	16,72 „

Das Benzoyl-Tolenyl-Hydrazidin bildet durchsichtige farblose blättrige Krystalle, die bei 170° schmelzen, löslich in heissem Spiritus, unlöslich in Wasser sind. Die Verbindung ist eine Base, löst sich in verdünnten Säuren auf, die Lösung reduziert beim Kochen Kupfersalze. Infolge der Anwesenheit eines Hydroxyls löst sie sich auch in konzentrierter Natronlauge auf. Beim Erhitzen auf 170° sublimiert die Verbindung in wolligen Kryställchen. Erhitzt auf 120° längere Zeit, oder nach der Sublimation verliert die Verbindung 1 Mol. Wasser und geht dabei in das Benzenyl-Tolenyl-Triazol über.

Analyse: 0,1612 *g* Subst. verloren nach dreistündigem Erhitzen auf 100° – 0,0116 *g*.

Berechn. f. $C_{15}H_{15}N_3O$:	Gefunden:
$H_2O = 7{,}11$ pCt.	7,20 pCt.

13. Benzenyl-p-Tolenyl-Triazol.

$$CH_3C_6H_4C \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown N-N \diagup \end{matrix} C \cdot C_6H_5$$

Dass die entstandene Verbindung thatsächlich ein Triazol und verschieden vom Benzoyl-Tolenylhydrazidin ist, und dass das Letztere nicht etwa wasserhaltiges Triazol ist, zeigt die Verschiedenheit der Eigenschaften dieser beiden Substanzen. Das Triazol ist nicht basisch und löst sich nicht in verdünnten Säuren auf: es reduziert nicht mehr Kupfersalze, der Hydrazinrest existiert also in ihm nicht mehr. Es krystallisiert aus

Spiritus ohne Krystallwasser. Seine Bildung erfolgt aus dem Benzoyl-Tolenyl-Hydrazidin nach der folgenden Gleichung, indem dasselbe in seiner tautomeren Form reagiert.

$$CH_3C_6H_4C \begin{matrix} \diagup NH_2OH \\ \diagdown N \quad N \diagup \end{matrix} C \cdot C_6H_5 =$$

$$= CH_3C_6H_4C \begin{matrix} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown N-N \diagup \end{matrix} C \cdot C_6H_5 + H_2O$$

Aus Spiritus umkrystallisiert bildet es weisse blättrige Prismen, die schwer löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether sind; schmilzt bei 170°, also derselben Temperatur, wie das Benzoyl-Tolenyl-Hydrazidin, da das Letztere beim Erwärmen in das Triazol übergeht. Ist unlöslich in Säuren, löst sich zwar in heisser Essigsäure, krystallisiert aber beim Erkalten unverändert aus. Löst sich in conc. Natronlauge und giebt in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat die Fällung eines Silbersalzes. Sublimiert in wolligen Kryställchen.

Analyse: 1. 0,1340 *g* Subst. gaben 0,3754 *g* CO_2 und 0,0672 *g* H_2O

2. 0,1260 „ „ „ 20,2 *ccm* N bei 24° und 762 *mm*.

Berechn. f. $C_{15}H_{13}N_3$:	Gefunden:
$C = 76{,}59$ pCt.	76,23 pCt.
$H = 5{,}53$ „	5,57 „
$N = 17{,}88$ „	18,02 „

14. p-Toluyl-p-Tolenyl-Hydrazidin.

$$CH_3C_6H_4C \begin{matrix} \diagup NH \quad O \diagdown \\ \diagdown NH - NH \diagup \end{matrix} C \cdot C_6H_4CH_3$$

In derselben Weise, wie Benzoylchlorid auf Tolenylhydrazidin unter Bildung von Benzoyl-Tolenyl-Hydrazidin einwirkt, entsteht das p-Toluyl-p-Tolenyl-Hydrazidin durch Einwirkung von p-Toluylchlorid auf Tolenylhydrazidin.

Die entstehende Verbindung besitzt ähnliche Eigenschaften wie das Benzoyl-Tolenyl-Hydrazidin. Es ist basisch, reduziert Kupfersalze, löst sich in konzentrierten ätzenden Alkalien, etc. verliert ebenfalls beim Erhitzen über 120° Mol. H_2O und geht in das

p-Ditolenyl-Triazol

$$CH_3C_6H_4C \begin{matrix} NH \diagdown \\ N-N \diagup \end{matrix} C \cdot C_6H_4CH_3$$

über. Dieses ist wiederum ähnlich dem Benzenyl-Tolenyl-Triazol, ist nicht basisch, reduziert nicht Kupfersalze, bildet dagegen ein unlösliches Silbersalz etc. — Beide Verbindungen sind an einer anderen Stelle (S. 28 u. 29 beschrieben.

15. Di-p-Tolenyl-Hydrazidin.

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}=NH & NH-\\ NH & NH\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3$$

Bei der Beschreibung der Reaktion von Hydrazin auf Tolenylimidoäther (S. 10) ist bemerkt worden, dass neben den anorganischen Bestandteilen sich noch ein anderes festes Reaktionsprodukt bildet. Dieses wurde als identisch befunden mit den gelben basischen Blättchen, wie sie zuerst erhalten wurden (S. 5). Da die Analyse auf die Formel $C_{15}H_{16}N_4$ deutete, so war anzunehmen, dass in dieser Verbindung das weitere Einwirkungsprodukt des Tolenylhydrazidins auf Imidoäther vorliegt, entstanden nach der Gleichung:

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}NH & \\ NH & NH_2\end{matrix}-\begin{matrix}NH\\ OC_2H_5\end{matrix}-C\cdot C_6H_4CH_3 =$$

$$= CH_3C_6H_4C\begin{matrix}=NH & NH\\ NH & NH\end{matrix}-C\cdot C_6H_4CH_3 - C_2H_5O$$

Es wurde nun versucht dieses zu beweisen, und zu diesem Zwecke Tolenylhydrazidin auf Tolenylimidoäther einwirken lassen.

Es wird dabei salzsaurer Imidoäther (1 Mol.) mit der äquivalenten Menge einer 30prozentigen Kaliumcarbonatlösung zersetzt, und zu einer Lösung von 1 Mol. kohlensaurem Tolenylhydrazidins und 1 Mol. Kali in 50 Teilen Wasser hinzugefügt. Bei kräftigem Schütteln wirken die Verbindungen sogleich auf einander ein, und man erhält nach 24 Stunden durch Ausziehen der festen Reaktionsmasse mit Aceton die quantitative Ausbeute an Ditolenyl-Dihydrazidin.

Nachdem dieses erkannt war, war es ein Leichtes, direkt aus Hydrazinsulfat und salzsaurem Imidoäther grössere Mengen Ditolenyl-Hydrazidin darzustellen.

Es wird 1 Mol. Hydrazinsulfat durch die äquivalente Menge 30prozentiger Kalilauge zersetzt, und mit 1 Mol. salzsauren Imidoäthers gelöst in 1 Mol. Kalilauge vermischt. Nach Zusatz

von 10 pCt. Spiritus tritt die Reaktion ein, indem sich nur etwas Ditolenylhydrazidin, hauptsächlich aber Tolenylhydrazidin (s. S. 9) bildet. Nach 24 Stunden fügt man noch 1 Mol. durch Kaliumcarbonat frei gemachten Imidoäthers hinzu, schüttelt und lässt wiederum 24 Stunden stehen. Die Reaktion ist dann beendet und man erhält fast quantitativ Ditolenylhydrazidin.

Zur Isolierung desselben wird die Masse mit Aceton extrahiert, das Aceton verdampft, der Rückstand zur Reinigung in 2prozentiger Essigsäure aufgelöst, die Lösung schnell filtriert und mit Kaliumcarbonat gefällt. Es scheidet sich ein schwefelgelber Niederschlag ab, der getrocknet und aus Spiritus oder Aceton umkrystallisiert wird.

Analyse: 1. 0,1270 *g* Subst. gaben 0,3342 *g* CO_2 und 0,0810 *g* H_2O.

2. 0,2640 *g* Subst. verbrannt nach Kjeldahl-Willfarth gaben NH_3, entsprechend 13,8 *ccm* Natronlauge, deren 70 *ccm* = 20 *ccm* n. Schwefelsäure = 0,28 *g* *N*.

Berechn. f. $C_{16}H_{18}N_4$:	Gefunden:
C = 72,18 pCt.	71,75 pCt.
H = 6,77 „	7,09 „
N = 21,05 „	20,90 „

Die Verbindung krystallisiert in harten gelben Blättern, die unlöslich in Wasser, wenig löslich in heissem Spiritus und Aceton sind. Sie ist basisch, lösst sich auf in verdünnten Säuren und fällt auf Zusatz von Alkalien wieder aus. Gegen Alkalien ist die Verbindung sehr widerstandsfähig. Sie zersetzt sich weder durch zweistündiges Kochen mit alkoholischer Natronlauge, noch mit Natriumalkoholat, krystallisiert vielmehr beim Erkalten unverändert aus. Dagegen zersetzt sich leicht die saure Lösung, indem sich Ammoniak abspaltet, und Ditolenyltriazol gebildet wird. Die leichte Abspaltbarkeit deutet darauf hin, dass die Verbindung in ihrer tautomeren Form reagiert.

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}NH_2NH_2\\ N-N\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3 =$$

$$= NH_3 + CH_3C_6H_4C\begin{matrix}NH\\ N-N\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3$$

Diese Reaktion tritt auch beim Erhitzen der Verbindung ein. Das Hydrazidin schmilzt bei 196° unter Zersetzung, erstarrt dann und schmilzt wiederum bei 248°, ist also in das Triazol verwandelt. Mit Säuren tritt diese Abspaltung so leicht ein, dass schon bei kurzem Stehen einer zweiprozentigen essigsauren Lösung sich aus derselben Krystalle von Triazol abscheiden und die Lösung getrübt wird. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, die Salze des Ditolenylhydrazidins durch Auflösen desselben in Säuren und eindampfen der Lösung darzustellen; sondern es musste ein besonderer Weg zu diesem Zwecke eingeschlagen werden. —

15. Di-p-tolenylhydrazidinchlorhydrat.

$C_{16}H_{18}N_4\ 2\,HCl.$

Fein zerriebenes Ditolenylhydrazidin wird in einer Reibschale mit konzentrierter Salzsäure gemischt, bis die gelbe Farbe des Azidins verschwunden ist. Das ausgeschiedene Produkt wird abgesaugt, auf Thon getrocknet in kaltem Spiritus gelöst und die Lösung mit Äther bis zur Trübung versetzt.

Nach einiger Zeit scheidet sich das salzsaure Azidin krystallinisch in durchsichtigen Sternen ab; dasselbe wird abfiltriert und im Vacuum getrocknet.

Analyse: 0,1300 *g* Subst. gaben 0,1100 *g* *AgCl.*

Berechn. f. $C_{16}H_{20}N_4Cl_2$:	Gefunden:
$Cl = 20{,}95$ pCt.	20,93 pCt.

Die Verbindung bildet farblose Prismen, die in Sternen gruppiert sind, löst sich schwer in Wasser (die wässrige Lösung scheidet nach kurzer Zeit Triazol ab), ist ziemlich leicht löslich in Spiritus, unlöslich in Äther und Benzol. Schmilzt noch nicht bei 300°, verflüchtet sich bei höherer Temperatur.

16. Di-p-Tolenylhydrazidinnitrat.

$C_{16}H_{18}N_4\ 2\,HNO_3.$

In derselben Weise wie das Chlorhydrat wird auch das Nitrat dargestellt, indem man fein gepulvertes Ditolenylhydrazidin in einer Reibschale mit konzentrierter Salpetersäure, bis zum Verschwinden der gelben Farbe des Azidins, mischt. Das

erhaltene Produkt wird abgesaugt, getrocknet und aus heissem Spiritus umkrystallisiert.

Analyse: 0,1188 *g* Subst. gaben 22 *ccm N* bei 18° und 758 *mm*.

Berechn. f. $C_{16}H_{20}N_6O_6$:	Gefunden:
$N = 21{,}42$ pCt.	21,33 pCt.

Das Nitrat bildet stark glänzende, gut ausgebildete, farblose rhombische Prismen, ist schwer löslich in Wasser, Spiritus, unlöslich in Äther; schmilzt bei 123° unter Aufschäumen, Zersetzung und Entwicklung roter Dämpfe.

17. Di-p-Tolenylhydrazidinchloraurat.

$C_{16}H_{18}N_4\ 2HAuCl_4$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird Ditolenylhydrazidin in verdünnter Salzsäure gelöst, und die Lösung mit Goldchlorid versetzt. Sogleich erfolgt die Abscheidung des Goldsalzes in Form eines krystallinischen Niederschlages. Nach etwa $^1/_4$ Stunde wird derselbe abfiltriert, gut mit kaltem Wasser gewaschen und im Exiccator getrocknet. Jede Erwärmung ist zu vermeiden, da sonst Reduction und Schwärzung eintritt.

Analyse: 0,1170 *g* Substanz gaben nach dem Verglühen 0,0488 *g Au*.

Berechn. f. $C_{16}H_{20}N_4Au_2Cl_8$:	Gefunden:
$Au = 41{,}65$ pCt.	41,71 pCt.

Das Chloraurat bildet ziegelrote, mikroskopische Prismen, ist unlöslich in Wasser, etwas löslich in Spiritus und leicht löslich in konzentrierter Salzsäure. Schmilzt unter Aufschäumen und Zersetzung bei 154 bis 155°.

18. Di-p-Tolenylhydrazidinchlorplatinat.

$C_{16}H_{18}N_4\ H_2PtCl_6$.

Fein zerriebenes Diazidin wird in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Platinchlorid versetzt. Nach etwa $^1/_2$ Stunde fängt erst die Abscheidung eines Niederschlages an. Derselbe wird nach 12 Stunden abfiltriert und gut gewaschen. Beim Trocknen zersetzt sich das Chlorplatinat etwas, indem Platin reduziert wird.

Analyse: 0,1420 *g* Substanz gaben nach dem Verglühen 0,0422 *g Pt.*

Berechn. f. $C_{16}H_{20}N_4PtCl_6$:	Gefunden:
$Pt = 28{,}79$ pCt.	29,71 pCt.

Gut ausgebildete kurze Prismen, gelbrot, wenig löslich in Wasser, mehr in Spiritus, unlöslich in Äther, zersetzt sich beim Erwärmen in Lösung, trocken erhitzt wird die Verbindung allmählig dunkel und zersetzt sich total über 300°.

19. Diacetyl-Di-p-Tolenyl-Hydrazidin.

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}=N\cdot C_2H_3O\\ NH-NH\end{matrix}\begin{matrix}N\cdot C_2H_3O=\\ -\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3$$

1 Teil Ditolenylhydrazidin wird mit 3 Teilen entwässertem Natriumacetat und 15 Teilen Essigsäureanhydrid zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird das Produkt in Wasser gelöst, wobei sich die Acetylverbindung in Form weicher Krystalle abscheidet. Dieselbe wird abgesaugt, getrocknet und aus einer Mischung von Essigäther und Alkohol umkrystallisiert. — Kocht man dagegen das Di-Tolenylhydrazidin nur mit Essigsäureanhydrid ohne Zusatz von Natriumacetat, so erhält man statt des Diacetylproduktes nur Acetyltriazol, indem zunächst Ammoniak durch die im ersten Moment entstandene Essigsäure abgespalten, Triazol gebildet und dieses acetyliert wird.

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}=NH\\ NH-\end{matrix}\begin{matrix}NH=\\ NH\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3 = NH_3 +$$

$$+ CH_3C_6H_4C\begin{matrix}=NH\\ N-\end{matrix}\begin{matrix}-\\ N=\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3$$

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}=NH\\ N-\end{matrix}\begin{matrix}-\\ N=\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3 + C_4H_6O_3 =$$

$$= CH_3C_6H_4C\begin{matrix}=N\cdot C_2H_3O\\ N-\end{matrix}\begin{matrix}-\\ N=\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3 + C_2H_4O_2$$

Analyse: 0,2820 *g* Subst. verbrannt nach Kjeldahl-Willfarth gaben NH_3, entsprechend 11,3 *ccm* Natronlauge, deren 70 *ccm* = 20 *ccm* n. Schwefelsäure = 0,28 *g N.*

Berechn. f. $C_{20}H_{22}N_4O_2$:	Gefunden:
$N = 16{,}00$ pCt.	16,03 pCt.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Di-p-Tolenylhydrazidin.

Die Erforschung dieser Reaktion hat beim erstmaligen Studium derselben, beim Benzimidoäther, viel Schwierigkeiten bereitet. Bei Ausführung gegenwärtiger Versuche stand mir die schon früher gesammelte Erfahrung zur Seite, so dass dieselbe in relativ kurzer Zeit erledigt werden konnte. Die Reaktion verläuft in verschiedener Weise, wenn man die Arbeitsbedingungen ändert.

1. Löst man 1 Mol. Ditolenylhydrazidin in überschüssiger Essigsäure (3prozentig) und fügt man 2 Mol. oder auch mehr Natriumnitrit hinzu, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein weisser Niederschlag ab, der löslich in Kaliumcarbonat ist, und sich als reine Tolyltetrazotsäure erweist. Dabei scheidet sich, dem Geruche nach leicht zu erkennendes, Tolunitril ab, das bei längerem Stehen der Lösung in krystallisiertes Toluamid übergeht. Es verläuft also der Hauptsache nach die Reaktion in folgender Weise:

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}NH & NH\\ NH-NH\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3 + HNO_2 =$$

$$= CH_3C_6H_4C\begin{matrix}NH-N\\ \| \\ N-N\end{matrix}^{+} + CH_3C_6H_4CN + 2H_2O$$

2. Anders verläuft die Reaktion, wenn man 1 Mol. fein zerriebenes Ditylenylhydrazin in 5 Mol. 3 prozentiger Salzsäure löst und die Lösung mit 1 Mol. Natriumnitrit versetzt. Nach kurzer Zeit fängt dann die Abscheidung von Krystallen ein. Dieselben werden nach 12 Stunden abgesaugt, in Spiritus gelöst, die Lösung bis zur Trübung mit Äther versetzt.

Die nach einigen Stunden abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und getrocknet.

Der Analyse nach erweist sich das Produkt als

20. p-Toluyl-p-Tolenyl-Hydrazidinchlorhydrat.

$C_{16}H_{17}N_3O\ 2HCl.$

Analyse: 1. 0,2420 *g* Subst. gaben 0,2042 *g* *AgCl*.

2. 0,3620 *g* Subst. verbrannt nach Kjeldahl-Willfarth gaben NH_3, entsprechend 11,2 *ccm* Natronlauge, deren 70 *ccm* = 20 *ccm* · *n* · H_2SO_4 = 0,28 *g* *N*.

Berechn. f. $C_{16}H_{19}N_3OCl_2$:	Gefunden:
$Cl = 20{,}88$ pCt.	20,85 pCt.
$N = 12{,}35$ „	12,37 „

und als identisch mit auf direktem Wege durch Zusammenreiben von Toluyl-Tolenyl-Hydrazidin mit konzentrierter Salzsäure erhaltenem, und durch Auflösen in Spiritus und Ausfällen mit Äther gereinigtem Chlorhydrat.

Das Chlorhydrat bildet farblose Prismen, die schwer löslich in Wasser, noch schwerer in Salzlösungen, ziemlich leicht löslich in Spiritus, unlöslich in Äther und Benzol sind. Schmilzt bei 203° unter Aufschäumen, die Lösung reduziert beim Kochen Kupfersalze, giebt aber nicht die Liebermannsche Nitrosoreaktion.

Neben dem Chlorhydrat bildet sich auch in Spuren in Kaliumcarbonat lösliche Tetrazotsäure, die Reaktion verläuft also demnach nicht nur im Sinne der Gleichung:

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}\diagup NH \quad NH\diagdown \\ \diagdown NH-NH\diagup\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3 + H_2O =$$

$$= CH_3C_6H_4C\begin{matrix}\diagup NH \quad O\diagdown \\ \diagdown NH-NH\diagup\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3 + NH_3$$

sondern auch, wie oben unter 1. angegeben.

Die freie Base, die durch Zersetzung des Chlorhydrates mit Kaliumcarbonat erhalten wird, ist weiter unten S. 28 und S. 29 beschrieben.

3. Setzt man dagegen zu einer Lösung von 1 Mol. Ditolenylhydrazidin in 5 Mol. 3prozentiger Salzsäure 4 Mol. Natriumnitrit hinzu, so scheidet sich alsbald eine Krystallmasse ab, die durch Auflösen in Spiritus und Ausfällen mit Äther gereinigt wird. Die Analyse zeigt, dass hier das

21. Nitroso-di-p-Tolenyl-Hydrazidinchlorhydrat

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}\diagup N\cdot NO \quad O\diagdown \\ \diagdown NH-NH\diagup\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3HCl$$

vorliegt. Es krystallisiert mit $^1/_2$ Mol. Wasser, das durch Erwärmen nicht ausgetrieben werden kann, da die Substanz schon bei 60° sich zu zersetzen anfängt.

Analyse: 1. 0,1192 *g* Subst. gaben 17 *ccm* *N* bei 17° und 758 *mm*.

2. 0,1188 *g* Subst. gaben 0,2478 *g* CO_2 und 0,0602 *g* H_2O.
3. 0,2216 *g* Subst. gaben 0,0954 *AgCl*.

Berechn. f. $C_{16}H_{16}N_4O_2 \cdot HCl + {}^1/_2H_2O$:	Gefunden:
$C = 56{,}22$ pCt.	56,89 pCt.
$H = 5{,}27$ „	5,79 „
$N = 16{,}38$ „	16,50 „
$Cl = 10{,}40$ „	10,65 „

Die Verbindung bildet farblose Prismen, die schwer löslich in Wasser, schwerer noch in Salzlösungen, löslich in Spiritus, unlöslich in Äther sind. Sie schmilzt und verpufft zugleich bei 119°. Die Verbindung giebt die Liebermannsche Nitrosoreaktion und spaltet mit Wasser salpetrige Säure ab, die durch Jodkaliumreaktion nachgewiesen werden kann. Das Nitrosochlorhydrat geht dabei in das salzsaure Salz des p-Toluyls-p-Tolenylhydrazidins über, indem die *NO*-Gruppe abgespalten wird; beim Versetzen der Lösung mit Kaliumcarbonat erfolgt die Abscheidung der freien Base.

Die freie Nitrosoverbindung kann nicht erhalten werden, da beim Zersetzen des Chlorhydrates mit Alkalien die Nitrosogruppe abgespalten und das Toluyl-Tolenyl-Hydrazidin gebildet wird.

22. p-Toluyl-p-Tolenyl-Hydrazidin.

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}=NH \\ -NH-\end{matrix}\begin{matrix}O \\ N\end{matrix}=C\cdot C_6H_4CH_3$$

Die Bildung dieser Verbindung wurde mehrfach erwähnt:

1. Sie entsteht durch direkte Einwirkung von p-Toluylchlorid auf p-Tolenylhydrazidin. (S. 20.)

2. In Form des Chlorhydrates durch Einwirkung von 2 Mol. salpetriger Säure auf eine 3prozentige salzsaure Lösung von 1 Mol. Ditolenylhydrazidin. (S. 26.)

3. Durch Zersetzung mit Alkalien des salzsauren Nitrosoditolenylhydrazidins (S. 28).

Dargestellt wird die Verbindung am vorteilhaftesten aus dem ad 2 erhaltenen salzsauren Salze, durch Auflösen desselben in heissem Wasser und Ausfällen der Base mit Kaliumcarbonatlösung. Zur Analyse wird sie aus Spiritus umkrystallisiert.

Analyse: 1. 0,1080 *g* Subst. gaben 15 *ccm* *N* bei 18° und 758 *mm*.

2. 0,1320 *g* Subst. gaben 0,3476 *g* CO_2 und 0,0762 *g* H_2O.

Berechn. f. $C_{16}H_{17}N_3O$:	Gefunden:
$C = 71{,}91$ pCt.	71,81 pCt.
$H = 6{,}74$ „	6,41 „
$N = 15{,}73$ „	16,00 „

Die Verbindung bildet farblose, kurze, derbe Prismen, ist unlöslich in Wasser, löslich in heissem Spiritus. Sie ist basisch, löst sich in verdünnten Säuren, die Lösung reduziert Kupfersalze. Sie löst sich aber auch in konzentrierter Salzsäure. Schmilzt bei 248°, indem sie vorher das Wasser verliert und in Triazol übergeht.

Analyse: 0,2106 *g* Subst. verloren beim Erwärmen (2 St. auf 120°) 0,0140 *g*.

Berechn. f. $C_{16}H_{17}N_3O$:	Gefunden:
$H_2O = 6{,}50$ pCt.	6,64 pCt.

Das entstandene Triazol ist nicht mehr basisch, reduziert nicht etc. und zeigt überhaupt denselben Unterschied, wie das Benzenyl-Tolenyl-Triazol vom Benzoyl-Tolenyl-Hydrazidin (S. 18).

23. p-Ditolenyltriazol.

$$CH_3C_6H_4C \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagdown NH \diagdown \\ \diagdown\!\!\!\diagdown N-N \diagup\!\!\!\diagup \end{matrix} C\cdot C_6H_4CH_3.$$

Das ebenfalls schon mehrfach erwähnte Ditolenyltriazol entsteht auf verschiedene Weise:

1. Aus dem Toluyl-Tolenylhydrazidin durch Abspaltung von Wasser (s. S. 20).

$$CH_3C_6H_4C \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagdown NH \quad O \diagdown \\ \diagdown\!\!\!\diagdown NH-NH \diagup \end{matrix} C\cdot C_6H_4CH_3. =$$

$$= CH_3C_6H_4C \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagdown NH \diagdown \\ \diagdown\!\!\!\diagdown N-N \diagup\!\!\!\diagup \end{matrix} C\cdot C_6H_4CH_3 + H_2O$$

2. Aus dem Ditolenylhydrazidin durch Abspaltung von Ammoniak, indem die Verbindung über ihren Schmelzpunkt erhitzt, oder mit Säuren behandelt wird (s. S. 22).

Am bequemsten gelingt die Darstellung in folgender Weise:

Ditolenylhydrazidin wird mit der zehnfachen Menge Eisessig $^1/_2$ Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird die Lösung nebst ausgeschiedenen Krystallen in Wasser gegossen, und das erhaltene weisse Produkt aus Spiritus umkrystallisiert.

Analyse: 1. 0,1290 *g* Subst. gaben 0,3644 *g* CO_2 und 0,0708 *g* H_2O.
2. 0,1482 *g* Subst. gaben 21,6 *ccm* N bei 15° und 762 *mm*.

Berechn. f. $C_{15}H_{15}N_3$:	Gefunden:
C = 77,10 pCt.	77,04 pCt.
H = 6,02 „	6,09 „
N = 16,88 „	17,11 „

Das Ditolenyltriazol krystallisiert in weissen Prismen, ist unlöslich in Wasser, löslich in heissem Spiritus und in viel Äther. Es ist nicht basisch, löst sich zwar in heisser Essigsäure, krystallisiert aber beim Erkalten wieder aus, löst sich dagegen in konzentrierter Natronlauge. Schmilzt bei 248° und sublimiert bei höherer Temperatur in wollartigen Nadeln. Reduziert nicht Kupfersalze.

24. Di-p-Tolenyltriazolsilber.

$$CH_3C_6H_4C \begin{matrix} < NAg > \\ \leqq N-N \geqq \end{matrix} C \cdot C_6H_4CH_3.$$

wird erhalten, wenn zu einer alkoholischen Lösung des Triazols alkoholische Silbernitratlösung zugefügt wird. Es fällt das Silbersalz in Form eines weissen, krystallinischen Niederschlages aus, der aus heissem Wasser umkrystallisiert wird.

Analyse: 0,2336 *g* Substanz gaben nach dem Verglühen 0,0700 *g* Ag.

Berechn. f. $C_{16}H_{14}N_3 \cdot Ag$:	Gefunden:
Ag = 30,33 pCt.	29,95 pCt.

Das Silbersalz bildet weisse, kleine Nadeln, die unlöslich in Spiritus und kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser und in feuchtem Zustande sehr lichtempfindlich sind. Beim Erhitzen zersetzt es sich allmählich bei 245—250°.

25. Acetyl-Di-p-Tolenyltriazol.

$$CH_3C_6H_4C \begin{matrix} \diagup N \cdot C_2H_3O \diagdown \\ \diagdown N - N \diagup \end{matrix} C \cdot C_6H_4CH_3.$$

Zur Darstellung wird 1 Mol. Di-p-Tolenyltriazol mit 1 Teil Natriumacetat und 10—15 Teilen Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, das erhaltene Produkt in Wasser eingetragen und die abgeschiedenen Krystalle aus Spiritus umkrystallisiert.

Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Kochen von Ditolenylhydrazidin mit Essigsäureanhydrid (s. S. 25) und beim Acetylieren von Toluyl-Tolenylhydrazidin, indem zunächst aus dieser Verbindung Wasser abgespalten, und dann das entstandene Triazol acetyliert wird (s. S. 29).

Analyse: 0,3654 *g* Subst. verbrannt nach Kjeldahl-Willfarth gaben NH_3 entsprechend 13,6 *ccm* Natronlauge, deren 70 *ccm* = 10 *ccm* n. Schwefelsäure = 0,28 *g* *N*.

Berechn. f. $C_{18}H_{17}N_3O$:	Gefunden:
$N = 14{,}43$ pCt.	14,83 pCt.

Das Acetyltriazol bildet weisse Prismen, die löslich in Spiritus, Essigäther, unlöslich in Wasser sind. Schmilzt glatt bei 129—130°.

Die Bildung einer Monacetylverbindung, eines Silbersalzes mit 1 Atom Silber, die Entstehung aus dem Toluyl-Tolenyl-Hydrazidin, und die sonstigen chemischen Eigenschaften, lassen auf die angegebene Formel des Triazols schliessen.

26. Di-p-Tolenyldihydrotetrazin.

$$CH_3C_6H_4C \begin{matrix} \diagup N - N \diagdown \\ \diagdown NH - NH \diagup \end{matrix} C \cdot C_6H_4CH_3.$$

Diese Verbindung entsteht als Hauptprodukt, wenn man bei der Einwirkung von Hydrazin auf Tolenylimidoäther die Menge des Hydrazins vermehrt, am besten etwa $1^1/_2$ Molekule Hydrazinsulfat auf 1 Mol, Imidoäther nimmt. Es werden 20 Teile salzsauren Imidoäthers in 16,8 Teilen einer 30prozentigen Kalilauge eingetragen und zu der Lösung unter kräftigem Umschütteln 13 Teile Hydrazinsulfat mit 33,4 Teile 30 prozentiger Kalilauge zugefügt.

Nach $^1/_2$ Stunde fügt man 20 Teile Spiritus und noch 13 Teile Hydrazinsulfat hinzu, wobei eine geringe Erwärmung eintritt und freier Imidoäther abgeschieden wird. Die Mischung lässt man 2 Stunden stehen, dann fügt man die Hälfte der noch zur völligen Zersetzung nötigen Kalilauge (16.8 Teile) und nach 12 Stunden wiederum 16,8 Teile hinzu.

Es tritt bei diesen Zusätzen Erwärmung ein, die nicht durch Abkühlen gemässigt wird. Schon nach dem Hinzufügen des ersten Teiles der Kalilauge erfolgt eine Abscheidung der Hydrazoverbindung neben etwas Ditolenylhydrazidin; 12 Stunden nach dem Eintragen der letzten Portion ist die Reaktion beendet. Die ausgeschiedene Hydrazoverbindung bildet gelbe feine Nadeln, die die ganze Masse in einen Brei verwandeln. Derselbe wird abgesaugt, getrocknet, mit Aceton extrahiert, die Acetonlösung verdampft und der Rückstand mit 2 prozentiger Salzsäure oder Essigsäure behandelt. Dabei wird das in kleinen Mengen gebildete Ditolenylhydrazidin gelöst, während die Hydrazoverbindung ungelöst zurückbleibt. Dieselbe wird aus Spiritus, dem eine Spur Essigsäure und Zinkstaub zur Verhütung von Oxydation zugegeben ist, umkrystallisiert.

Analyse: 1. 0.1280 *g* Subst. gaben 0,3403 *g* CO_2 und 0,0725 *g* H_2O.

2. 0,2560 *g* Subst. verbrannt nach Kjeldahl-Willfarth gaben NH_3 entsprechend 13,5 *ccm* Natronlauge, deren 70 *ccm* = 20 *ccm* n. Schwefelsäure = 0,28 *g* N.

Berechn. f. $C_{16}H_{16}N_4$:	Gefunden:
C = 72,72 pCt.	72,50 pCt.
H = 6,06 „	6,29 „
N = 21,22 „	21,09 „

Das Filtrat vom abgeschiedenen Ditolenyldihydrotetrazin enthält, wie durch Fällung mit Pikrinsäure nachgewiesen werden kann, neben Hydrazin noch p-Tolenylhydrazidin, liefert aber beim Eindampfen immer neue Mengen Hydrazoverbindung. Nach dem Eindampfen bis zur Trockene, wird der Rückstand mit Aceton extrahiert und das aus der Lösung desselben erhaltene Produkt, wie angegeben, verarbeitet.

Die oben angegebene Vorschrift muss genau beobachtet

werden, da sonst, namentlich bei Überschuss von Kalilauge, keine Abscheidung von Hydrazoverbindung eintritt; es wird der ausgeschiedene freie Imidoäther zersetzt und man erhält fast ausschliesslich Tolylamid neben geringen Mengen $C_{16}H_{17}N_3$.

Die Hydrazoverbindung bildet lange, gelbe, feine, weiche Nadeln, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Spiritus, Aceton, Benzol sind. Schmilzt bei 235° unter Rotwerden, indem es sich dabei oxydiert und in das um 2 Wasserstoffatome ärmere Ditolenyltetrazin übergeht. Diese Oxydation erleidet es namentlich leicht in feuchtem Zustande, enthält also fast immer Tetrazin, von dem es durch Waschen mit Benzol gereinigt werden kann. Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, salpetrige Säure, Salpeter-Säure, Chromsäure, Wasserstoffsuperoxyd etc. verwandeln es ebenfalls in das Tetrazin.

Der Grund, warum sich nur diese Hydrazoverbindung, und nicht die isomere bei dieser Reaktion bildet, ist noch mit Sicherheit nicht aufgefunden worden. Es ist aber anzunehmen, dass die Reaktion so verläuft, wie es Seite 8 angegeben worden ist.

Die Konstitution dieses Di-p-Tolenyldihydrotetrazins ist erwiesen durch den leichten Übergang in das Ditolenyltetrazin

$$CH_3C_6H_4C \begin{matrix} \diagup N=N \diagdown \\ \diagdown N-N \diagup \end{matrix} C\cdot C_6H_4CH_3,$$

die Bildung aus demselben durch schwache Reduktion und durch weiter unten erwähnte Reaktionen (S. 33 u. f.).

27. Di-p-Tolenyl-Iso-Triazol.

$$CH_3C_6H_4C \begin{matrix} \diagup\!\!\!\!\diagup N \diagdown \\ NH-N \diagup \end{matrix} C\cdot C_6H_4CH_3.$$

Wird Di-p-Tolenyldihydrotetrazin mit Eisessig gekocht, so wird es nur in geringer Menge verändert. Fügt man dagegen Zinkstaub hinzu, und kocht etwa $^1/_2$ Stunde, so erhält man nach dem Eingiessen des Produktes in Wasser einen weissen Körper, der aus Spiritus umkrystallisiert weisse lange Nadeln bildet, die bei 241° schmelzen und die Zusammensetzung des Triazols besitzen.

Analyse: 1. 0,1320 *g* Substanz gaben 0,3726 *g* CO_2 und 0,0712 *g* H_2O.

2. 0,3042 *g* Substanz verbrannt nach Kjeldahl-Willfahrt gaben NH_3 entsprechend 12,5 *ccm* Natronlauge, deren 70 *ccm* = 20 *ccm* normal. Schwefelsäure = 0,28 *g* *N*.

Berechn. f. $C_{16}H_{15}N_3$:	Gefunden:
C = 77,10 pCt.	76,98 pCt.
H = 6,02 „	5,99 „
N = 16,88 „	16,43 „

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Di-p-tolenyldihydrotetrazin in alkoholischer Lösung (mittelst Alkohol und Natrium reduziert, bis die Lösung beim Schütteln mit Luft keine Rotfärbung mehr zeigt, also kein Tetrazin sich mehr bildet. Die Reaktion erfolgt in der Weise, dass Ammoniak abgespalten wird:

$$C_{16}H_{16}N_4 + H_2 = C_{16}H_{15}N_3 + NH_3.$$

Bezüglich seiner Eigenschaften verhält sich diese Verbindung wie das Di-p-Tolenyltriazol. Es sublimiert wie dieses in wolligen Nädelchen, ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Spiritus, viel Äther, und heisser Essigsäure, die Lösung reduziert nicht Kupfersalze, giebt ein Silbersalz etc. Es ist daher möglich, dass die beiden Verbindungen, trotz der konstant verschieden gefundenen Schmelzpunkte der freien Verbindungen 248 und 241° und der Acetylprodukte 130 und 118° dennoch gleich zusammengesetzt sind, event. in einander übergehen.

Dass aber dieser Verbindung die angegebene Konstitution zukommen kann, folgert noch aus einer anderen Bildungsweise derselben. Sie entsteht nämlich durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die saure Lösung des unten beschriebenen Ditolenyliso-dihydrotetrazins, dem unzweifelhaft die Konstitution

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}\diagup N-NH \diagdown \\ \diagdown NH-N \diagup\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3.$$

zukommt, und aus dem wohl kaum ein symmetrisches Triazol entstehen kann.

28. Di-p-Tolenyl-iso-dihydrotetrazin.

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}=N-NH\\ \quad NH-N=\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3.$$

Durch kochende wässrige Alkalien wird das Ditolenyldihydrotetrazin nur in geringem Maasse verändert. Dagegen erleidet es durch Säuren eine äusserst interessante Umwandlung.

Zum grössten Teile geht es dabei in das isomere Di-Tolenyl-Dihydrotetrazin über, welches, trotzdem es 2 Imidgruppen besitzt, nicht mehr zum Tetrazin oxydiert werden kann, also unzweifelhaft die obige Zusammensetzung haben muss. Zum geringeren Teile werden die beiden Imidgruppen durch Sauerstoff ersetzt und eine Verbindung $C_{16}H_{14}N_2O$ gebildet.

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}=NH-NH-\\ -N\quad\quad N=\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3 + H_2O =$$

$$= CH_3C_6H_4C\begin{matrix}=N-N-\\ \quad O\quad\quad\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3 + N_2H_4$$

Da die Reaktion sich nur beim Kochen vollzieht, so wird das entstehende Hydrazin weiter zersetzt.

Um die Isoverbindung zu erhalten, wird 1 Teil Ditolenyldihydrotetrazin mit der 20fachen Menge konzentrierter oder besser noch rauchender Salzsäure vermischt, die Masse mit 2 Teilen Alkohol versetzt und so lange am Kühlrohr gekocht, bis beim Schütteln einer Probe mit Eisenchlorid keine Rötung mehr eintritt, als die Hydrazoverbindung total verschwunden ist. Das Ditolenyldihydrotetrazin löst sich dabei zunächst auf, dann tritt eine Abscheidung von Krystallen ein. Die Reaktionsmasse wird sodann mit der 10fachen Menge verdünnt, aufgekocht und filtriert.

Der ungelöst gebliebene Teil wird wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Die Filtrate werden vereinigt und mit Kaliumcarbonatlösung abgestumpft, wobei sich ein weisser Niederschlag abscheidet. Derselbe wird getrocknet und aus Spiritus umkrystallisiert.

Analyse: 1. 0,1184 *g* Subst. gaben 21,4 *ccm N* bei 18° und 759 *mm*.

2. 0,1262 *g* Subst. gaben 0,3350 *g* CO_2 und 0,0690 *g* H_2O.

Berechn. f. $C_{16}H_{16}N_4$:	Gefunden:
$C = 72{,}72$ pCt.	72,39 pCt.
$H = 6{,}02$ „	6,07 „
$N = 21{,}26$ „	20,94 „

Die Verbindung krystallisiert in feinen weissen Prismen, die unlöslich in Wasser, löslich in heissem Spiritus sind, sie schmelzen ohne Zersetzung bei 295° und werden durch Oxydationsmittel nicht gerötet, es tritt also keine Bildung von Tetrazin ein. Die Verbindung löst sich in verdünnten Säuren, ist demnach basisch. In konzentrierten Säuren löst sie sich nicht, da die entstehenden Salze schwer löslich sind. Dieselben enthalten aber die Säure nur in sehr loser Bindung, da sie schon beim Trocknen und sogar im Exiccator dieselbe verlieren. Aus diesem Grunde konnten auch die Salze nicht analysiert werden. Dagegen ist es gelungen das

29. Di-p-Tolenyl-iso-dihydrotetrazinchloraurat

$$C_{16}H_{16}N_4 \cdot 2\,HAuCl_4$$

zu erhalten. Dasselbe entsteht in Form eines gelben, krystallinischen Niederschlages, wenn man zur salzsauren Lösung der Base Goldchlorid hinzufügt. Nach 12 Stunden wird der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Analyse: 0,2300 *g* Subst. gaben 0,0966 *g* *Au*.

Berechn. f. $C_{16}H_{18}N_4Au_2Cl_8$:	Gefunden:
$Au = 41{,}74$ pCt.	42,00 pCt.

Das Chloraurat bildet gelbe Nädelchen, die unlöslich in Wasser, löslich in Spiritus und Salzsäure sind. Schmilzt bei 183°.

30. Di-p-Tolylbiazoxol.

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix} \diagup \quad O \quad \diagdown \\ \diagdown N - N \diagup \end{matrix}C \cdot C_6H_4CH_3$$

Bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Ditolenyldihydrotetrazin entsteht neben dem basischen, in Säuren löslichen Iso-dihydrotetrazin (S. 35) eine in denselben nicht lösliche Verbindung. Dieselbe ist eine Mischung von wenig Triazol mit einem neu entstandenen Körper. Zur Trennung

derselben wird das Produkt in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt, dabei bleibt das Triazol in Lösung, während die andere Verbindung sich krystallinisch abscheidet. Dieselbe hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2O$ und hat, ihrer Bildungs- und Entstehungsweise aus dem Dihydrotetrazin nach, die obige Konstitution.

Analyse: 1. 0,1246 *g* Subst. gaben 13,4 *ccm* *N* bei 26° und 761 *mm*.

2. 0,1224 *g* Subst. gaben 0,3452 *g* CO_2 und 0,0610 *g* H_2O.

Berechn. f. $C_{16}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
C = 76,80 pCt.	76,91 pCt.
H = 5,60 „	5,53 „
N = 11,20 „	11,91 „

Diese Konstitution folgt aber auch aus einer anderen Bildungsweise dieser Verbindung. Während nämlich Ditolenyldihydrotetrazin durch wässrige Alkalien nicht angegriffen wird, reagiert alkoholisches Kali darauf ein, indem Hydrazin abgespalten und das Biazoxol gebildet wird.

$$C_{16}H_{16}N_4 + H_2O = C_{16}H_{14}N_2O + N_2H_4.$$

Die Reaktion wird in der Weise ausgeführt, dass man Ditolenyldihydrotetrazin in kochendem Alkohol auflöst, ein Stückchen Kalihydrat hinzufügt und bis zur vollständigen Zerstörung der Hydrazoverbindung (Tetrazinreaktion) am Rückflusskühler kocht.

Die erhaltene Lösung wird mit Wasser verdünnt, der dabei entstandene Niederschlag mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, da bei der Reaktion ebenfalls zum Teil eine Umwandlung des Ditolenyldihydrotetrazins in die Isoverbindung stattgefunden hat. Der in Salzsäure unlösliche Teil wird aus Spiritus, unter Zusatz von einigen Tropfen alkoholischer Kalilauge umkrystallisiert.

Lässt man auf eine salzsaure Lösung des Toluyl-Tolenyl-Hydrazidins (S. 28) Natriumnitrit einwirken, so entsteht ebenfalls das Biazoxol, indem die Reaktion in folgender Weise verläuft:

$$C_{16}H_{17}N_3O + H_2O = C_{16}H_{14}N_2O + NH_3 + H_2O,$$

d. h. indem das Toluyl-Tolenyl-Hydrazidin in seiner tautomeren Form reagiert.

$$CH_3C_6H_4C \begin{matrix} \diagup NH_2OH \diagdown \\ \diagdown N - N \diagup \end{matrix} C \cdot C_6H_4CH_3 + HNO_2 =$$

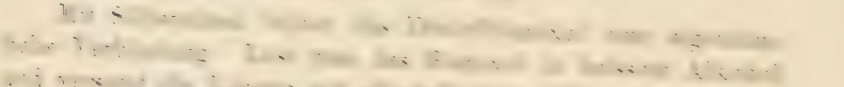
$$= CH_3C_6H_4C \begin{matrix} \diagup OH \cdot OH \diagdown \\ \diagdown N - N \diagup \end{matrix} C \cdot C_6H_4CH_3 + H_2O + N_2$$

$$CH_3C_6H_4C \begin{matrix} \diagup OH \cdot OH \diagdown \\ \diagdown N - N \diagup \end{matrix} C \cdot C_6H_4CH_3 =$$

$$= H_2O + CH_3C_6H_4C \begin{matrix} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown N - N \diagup \end{matrix} C \cdot C_6H_4CH_3$$

Diese Bildungsweise spreche für die angegebene Konstitution des Bioxyls. Dasselbe ist ferner dem von Tiemann dargestellten Dibenzylbioxyl:

$$CH_3C_6H_4C \begin{matrix} \diagup \quad N \quad \diagdown \\ \diagdown N - NO \diagup \end{matrix} C \cdot C_6H_4CH_3$$



Das Dibenzylbioxyl bildet weisse, feine, stark glänzende Nadeln, die unlöslich in Säuren, Alkalien und Wasser sind, löslich in heissem Spiritus und Aceton, wobei leicht übersättigte Lösungen entstehen. Der Schmelzpunkt liegt bei [illegible]°.

31. Dibenzylbiazoxylsilbermitrat.

$C_{16}H_{14}N_2O \cdot AgNO_3$.

Mit Silbernitrat bildet das Dibenzylbioxyl eine eigentümliche Verbindung. Löst man das Bioxyl in heissem Alkohol und versetzt die Lösung mit alkoholischem Silbernitrat, so fällt ein weisser Niederschlag, der sich beim Kochen löst, beim Erkalten aber sich krystallinisch abscheiden. Wendet man zur Darstellung dieser Verbindung rohes, Triazol-haltiges Bioxyl an, so erhält man eine Mischung von Triazolsilber und diesem Salze. Das Triazolsilber ist jedoch in Alkohol unlöslich und kann auf diesem Wege abgesondert werden.

Analyse: [illegible] p Subst. gaben und langsamen Vergleichen [illegible] Ag.

Berechn. f. $C_{16}H_{14}N_2O \cdot Ag$:	Gefunden:
$Ag = 25.71$ pCt.	25.34 pCt.

Das Silbernitratsalz bildet aus Spiritus lange, weisse Nadeln, die [illegible] Verpuffung sich zersetzen, löslich in heissem Alkohol, dagegen fast unlöslich in Wasser und sehr wenig hygroskopisch sind.

32. Di-p-Tolenyltetrazin.

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}\diagup N-N \diagdown \\ \diagdown N=N \diagup\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3.$$

Entsteht sowohl direkt bei der Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther, als Oxydationsprodukt des dabei sich bildenden Ditolenyldihydrotetrazins, als auch durch direkte Oxydation desselben mittelst Eisenchlorid etc. Zur Darstellung wird das rohe, direkt bei der Reaktion entstandene Ditolenyldihydrotetrazin angewendet.

Dasselbe wird in Alkohol gelöst, und die Lösung mit Eisenchlorid gekocht. Nach einiger Zeit ($^1/_2$ Stunde) destilliert man den Alkohol ab, trocknet den Rückstand und wäscht ihn mit Benzol. Dasselbe löst alles Tetrazin, während die Hydrazoverbindung fast vollkommen ungelöst bleibt. Darauf wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand aus Aceton umkrystallisiert.

Analyse: 1. 0,1310 *g* Substanz gaben 0,3517 *g* CO_2 und 0,0638 *g* H_2O.

2. 0,2522 *g* Substanz verbrannt nach Kjeldahl-Willfarth gaben NH_3 entsprechend 13,5 *ccm* Natronlauge deren 70 *ccm* = 20 *ccm* n. H_2SO_4 = 0,28 *g* N.

Berechn. f. $C_{16}H_{14}N_4$:	Gefunden:
C = 73,28 pCt.	73,21 pCt.
H = 5,34 „	5,41 „
N = 21,38 „	21,41 „

Das Ditolenyltetrazin krystallisiert in prächtig dunkelroten, blaustichigen flachen Nadeln oder Blättern, die unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, löslich in heissem Spiritus und Aceton, leicht löslich in kaltem Benzol sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 233°, also demjenigen der Hydrazoverbindung, die beim Schmelzen in das Tetrazin übergeht. Durch schwache Reduktionsmittel bildet sich aus dem Tetrazin die Hydrazoverbindung; durch Säuren wird das Tetrazin nicht angegriffen, ebenso auch durch wässrige alkaliche Lösungen; beim Kochen mit alkoholischem Kali wird Stickstoff abgespalten.

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}\diagup N-N \diagdown \\ \diagdown N=N \diagup\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3 + H_2O =$$

$$= CH_3C_6H_4C\begin{matrix}\diagup N\ \ N \diagdown \\ \diagdown OHH \diagup\end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3 + N_2$$

Diese Gleichung ist nach Analogie mit der entsprechenden Reaktion des Dibenzenyltetrazins formuliert worden.

33. Di-p-Tolenylimidin.

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown NH\ NH \diagup \end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3$$

Wie schon S. 7 erwähnt wurde, erhielt ich im Anfang der Untersuchung ausser den eigentlichen Produkten der Reaktion eine Verbindung, die der Formel $C_{16}H_{17}N_3$ entsprach. Die Darstellung und Isolierung dieser Verbindung ist daselbst beschrieben worden. Hier ist also die Analyse derselben nachzutragen.

Analyse: 1. 0,1196 *g* Subst. gaben 18 *ccm* *N* bei 18° und 760 *mm*.

2. 0,1900 *g* Subst. gaben 28,5 *ccm* *N* bei 17° und 759 *mm*.

3. 0,1168 *g* Subst. gaben 0,3255 *g* CO_2 und 0,0716 *g* H_2O.

Berechn. f. $C_{16}H_{17}N_3$:	Gefunden:
$C = 76{,}48$ „	76,00 pCt.
$H = 6{,}77$ „	6,81 „
$N = 16{,}74$ pCt.	17,32—16,94 pCt.

Das Imidin krystallisiert in langen, derben, etwas gelblich gefärbten, gut ausgebildeten Nadeln und ist ausgezeichnet durch die Schwerlöslichkeit seines salzsauren, als auch namentlich des salpetersauren Salzes (Schm. des Letzteren 155°). Es schmilzt glatt bei 161° und ist schwer in Wasser, leichter in Spiritus löslich. — Bei der nachfolgenden Darstellung der verschiedenen Reaktionsprodukte konnte es nur in geringer Menge erhalten werden. Seine Konstitution folgert aber mit Sicherheit aus der Existenz eines Triacetylproduktes, der Analyse des Chlorhydrates und des Chloraurates.

34. Triacetyl Di-p-Tolenylimidin.

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix} \diagup N\cdot C_2H_3O \diagdown \\ \diagdown N\cdot C_2H_3O\ C_2H_3ON \diagup \end{matrix}C\cdot C_6H_4CH_3$$

Entsteht bei zweistündigem Kochen 1 Teil des Imidins mit 2 Teilen entwässertem Natriumacetat und 10 Teilen Essigsäure-

anhydrid. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst, mit Sodalösung übersättigt und ausgeäthert. Nach Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt ein Harz, das aus Essigäther umkrystallisiert, schöne Nädelchen giebt.

Analyse: 0,1372 *g* Substanz gaben 13,9 *ccm* bei 18° und 763 *mm*.

Berechn. f. $C_{22}H_{23}N_3O_3$:	Gefunden:
$N = 11{,}15$ pCt.	11,73 pCt.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 117°.

35. Di-p-Tolenylimidin-Chlorhydrat.

$C_{16}H_{17}N_3 \cdot HCl.$

Entsteht sowohl direkt bei der Reaktion (S. 6) und Bildung des Ditolenylimidins, als auch durch Zusammenreiben der Base mit konzentrierter Salzsäure. Aus Spiritus umkrystallisiert bildet es feine weisse Nadeln, die mit 1 Mol. Wasser krystallisieren und dasselbe erst bei 100° verlieren.

Analyse: 0,1442 *g* Substanz gaben 0,0204 *g* $AgCl$.

Berechn. f. $C_{16}H_{18}N_3Cl + H_2O$:	Gefunden:
$Cl = 11{,}95$ pCt.	11,65 pCt.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 254°, ist sehr schwer in Wasser, Spiritus und Äther löslich.

36. Di-p-Tolenylimidin-Chloraurat.

$C_{16}H_{17}N_3 \; HAuCl_4.$

Versetzt man die verdünnte salzsaure Lösung des Imidins mit Goldchloridlösung, so scheidet sich ein in Schüppchen krystallisierendes, gelbes Goldsalz ab, das sogleich abgesaugt werden muss, da sonst Reduction eintritt. Dasselbe geschieht, wenn man die Lösung des Salzes etwas erwärmt und mit Goldchlorid versetzt. Das Goldsalz selber färbt sich beim Erwärmen dunkel und schmilzt unter totaler Zersetzung bei 148°.

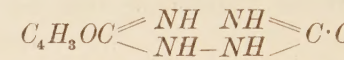
Analyse: 0,2620 *g* Subst. gaben 0,0892 *g* *Au*.

Berechn. f. $C_{16}H_{18}N_3AuCl_4$:	Gefunden:
$Au = 33{,}33$ pCt.	34,04 pCt.

Hydrazin und Furylimidoäther.

Die Reaktion zwischen diesen beiden Verbindungen verläuft analog derjenigen zwischen Hydrazin und Tolenylimidoäther, so dass anzunehmen ist, dass dieselbe allgemein für alle Imidoäther ist. Ich habe die Hauptprodukte der Reaktion isoliert, ihre Umsetzungen aber zunächst noch nicht studiert.

37. Difuryl-Hydrazidin.



Bildet gelbe stark glänzende Blättchen, die löslich in Säuren, heissem Spiritus, unlöslich in Wasser sind. Schmilzt bei 206°. Wird durch Säuren zersetzt, ist beständig gegen Alkalien.

Analyse: 0,1367 *g* Subst. gaben 0,2757 *g* CO_2 und 0,0587 *g* H_2O.

Berechn. f. $C_{10}H_{10}N_4O_2$:	Gefunden:
C = 55,05 pCt.	55,00 pCt.
H = 4,58 „	4,77 „

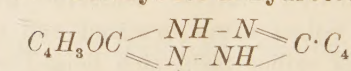
38. Difuryldihydrotetrazin.

Feine, gelbe Nadeln, werden leicht zu Tetrazin oxydiert, schwach basisch, schmelzen bei 208° unter Rötung.

Analyse: 0,1370 *g* Subst. gaben 0,2798 *g* CO_2 und 0,0510 *g* H_2O.

Berechn. f. $C_{10}H_8N_4O_2$:	Gefunden:
C = 55,55 pCt.	55,69 pCt.
H = 3,70 „	4,04 „

39. Difuryl-Iso-Dihydrotetrazin.



Entsteht durch Einwirkung konzentrierter Salzsäure oder alkoholischen Kalis auf das obenbeschriebene Difuryldihydrotetrazin. Bildet basische, farblose Prismen, schmilzt ohne Rötung bei 245°.

Analyse: 0,1162 *g* Subst. gaben 0,2358 *g* CO_2 und 0,0442 *g* H_2O.

Berechn. f. $C_{10}H_8N_4O_2$:	Gefunden:
$C = 55{,}55$ pCt.	55,34 pCt.
$H = 3{,}70$ „	4,22 „

40. Difuryltetrazin.

$$C_4H_3OC \begin{matrix} \diagup N{=}N \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N{-}N \diagup\!\!\diagup \end{matrix} C \cdot C_4H_3O$$

Aus der Hydrazoverbindung durch Oxydation dargestellt bildet die Verbindung schöne mennigrote Blättchen, die unlöslich in Säuren, Alkalien und Wasser, leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Spiritus sind. Schmelzpunkt 195°.

Analyse: 0,1316 *g* Subst. gaben 0,2716 *g* CO_2 und 0,0442 *g* H_2O.

Berechn. f. $C_{10}H_6N_4O_2$:	Gefunden:
$C = 56{,}07$ pCt.	56,28 pCt.
$H = 2{,}80$ „	2,92 „

Die vorliegende Arbeit ist im Laufe des Winter-Semesters 1893 und des Sommer-Semesters 1894 im Laboratorium der Königl. Tierärztlichen Hochschule zu Berlin ausgeführt worden. Es sei mir gestattet auch an dieser Stelle dem Leiter dieses Institutes, meinem hochverehrten Chef und Lehrer, Herrn Professor Dr. Pinner, innigsten Dank für das mir stets erwiesene Wohlwollen und Interesse auszusprechen.